Über Hydroxyverbindungen des Magnesiums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

FRITZ HELD
von Weiningen (Thurg.)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0003

Über Hydroxyverbindungen des Magnesiums

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern

von

FRITZ HELD
von Weiningen (Thurg.)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1944

Über die Hydroxychloride des Magnesiums.

1. Einleitung.

Vor längerer Zeit hat der eine von uns über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, die Vorgänge beim Erhärten von Magnesia- oder Sorelzement aufzuklären[1]). Später wurde durch röntgenographische Aufnahmen gezeigt, dass Hydroxychloride mit bestimmtem Gitter auftreten[2]). Bei der Bedeutung, die dem Magnesiazement zukommt, sind seither einige weitere Arbeiten erschienen, die sich mit dem gleichen Problem befassen, so von *Bury* und *Davies*[3]), *Lukens*[4]) und *Chassevent*[5]), ohne dass sich durch sie eine befriedigende und widerspruchslose Deutung der Chemie der Hydroxychloride des Magnesiums ergeben würde[6]).

Es schien uns deshalb von Interesse, die bei der Bearbeitung der Hydroxysalze anderer zweiwertiger Metalle gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse[7]) auch auf die Hydroxychloride des Magnesiums zu übertragen. Wir haben deshalb deren Untersuchung von neuem aufgenommen, vor allem auch mit dem Ziel, ihre Konstitution aufzuklären und Beziehungen zu den übrigen Hydroxysalzen aufzufinden.

2. Die Bildung der Magnesiumhydroxychloride in wässeriger Lösung.

Zur Herstellung der Hydroxychloride wurde Magnesiumoxyd in Lösungen von Magnesiumchlorid folgender Konzentration umgesetzt: 4-m., 2,5-m., 2-m. und 1,5-m. Das Magnesiumoxyd wurde durch Glühen von „Magnesia carbonica pulvis" erhalten, wobei die Glühtemperatur teils 600°, teils 1000° betrug. Es wurden Mengen von 0,5 g in 50 cm^3 Lösung umgesetzt.

Das Isolieren der Hydroxychloride des Magnesiums bereitet grössere Schwierigkeiten, da sie durch Wasser zersetzt werden. Auch vollkommen wasserfreier Alkohol löst das Magnesiumchlorid langsam aus den Hydroxychloriden. Durch besondere Vorversuche wurde aber festgestellt, dass die Umsetzung so langsam erfolgt, dass ohne Bedenken mit Alkohol ausgewaschen werden kann.

---

[1]) *Feitknecht*, Helv. **9**, 1018 (1926), **10**, 140 (1927).
[2]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 1380 (1930).
[3]) Soc. **1932**, 2008.
[4]) Am. Soc. **54**, 2572 (1932).
[5]) Chim. et Ind. **30**, 152 I [1024] (1933).
[6]) Vgl. auch *Gmelin*, 8. Aufl., Nr. 27 B, S. 144.
[7]) Vgl. die Arbeiten über Hydroxysalze von *Feitknecht* und Mitarbeitern in dieser Zeitschrift.

Für die Isolierung und Reinigung der Bodenkörper erwies sich die Filtriereinrichtung von *Kapsenberg*[1]) als sehr geeignet, da sie ein gleichmässiges und leicht kontrollierbares Auswaschen gewährleistet. Bei der ganzen Operation wurde Kohlendioxyd vollkommen ferngehalten.

Die Niederschläge wurden in einem Vakuumexsikkator über festem Ätznatron bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Magnesiumgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Erhitzen auf 500° und Wägen des Magnesiumsulfates, der Chlorgehalt nach *Volhard* ermittelt. Der Wassergehalt wurde aus der Differenz berechnet.

Die Röntgenaufnahmen wurden mit einem Metalix-Apparat hergestellt mit reiner Kupfer Kα-Strahlung. Die Aufnahmen waren wesentlich besser als die früher mitgeteilten.

Die äusseren Erscheinungen bei der Umsetzung entsprechen ungefähr den früher geschilderten mit einigen, dem etwas anderen Mischungsverhältnis entsprechenden zeitlichen Verschiebungen. Bei Verwendung von aktivem, nur bei 600° geglühtem Oxyd hatte das erste Umsetzungsprodukt die äussere Form des Ausgangsmaterials und liess mikroskopisch keine krystallinen Anteile erkennen. Dies trifft auch für 4-m. Lösung zu, obschon sich hierin das Oxyd bis auf eine geringe Menge inaktiver Anteile auflöste. Diese ungelösten Reste, die noch das Gerüst der ursprünglichen Oxydkörner bilden, wirken offenbar als Keime für die Ausscheidung des Hydroxychlorids.

Nach einiger Zeit, bei 4-m. Lösung nach ungefähr 2 Tagen, in den verdünnteren Lösungen entsprechend später, begann sich der Bodenkörper in kleine Nädelchen umzuwandeln, die z. T. zu dichten Büscheln aggregiert waren. Bei längerem Lagern unter der Chloridlösung wandelten sich die Büschel kleiner Nädelchen langsam in einzelne oder nur lose aggregierte bis zu 0,25 mm lange Nadeln um. Diese Umkrystallisation wurde in 2,5-m. Lösung etwas näher verfolgt, sie dauerte unter diesen Bedingungen etwa 5 Monate. In 1,5-m. Lösung entstand, wie bei den früheren Versuchen bei Verwendung von aktivem Oxyd, Hydroxyd und nicht Hydroxysalz.

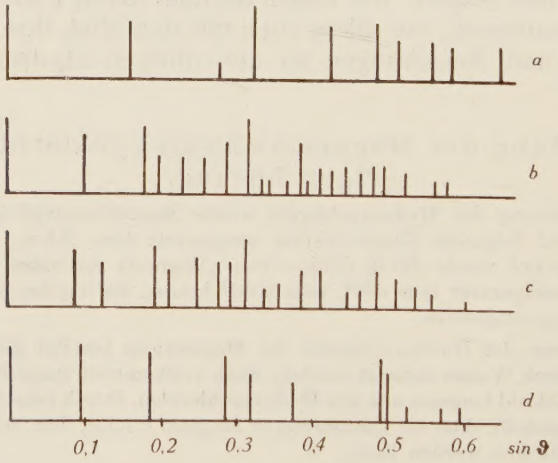

Fig. 1.

Röntgendiagramme von:

a) $Mg(OH)_2$; b) 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O (Hydroxychlorid III) c) 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O (Hydroxychlorid II) d) 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOOH.

Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass zwei verschiedene wohldefinierte Krystallarten auftreten. Da die

[1]) Chem. Weekb. **34**, 403 (1937), Hersteller *Schott & Gen.*, Jena.

ersten Niederschläge erst nach einem Tag isoliert wurden, wurden die in der früheren Arbeit beobachteten hydroxydreichen und sehr instabilen Verbindungen nicht festgestellt[1]); es wurde ihnen auch keine weitere Beachtung geschenkt. Die beiden Diagramme sind neben demjenigen von Magnesiumhydroxyd in Fig. 1 wiedergegeben.

Eine Auswahl der wesentlichen Ergebnisse ist in der Tabelle 1 zusammengestellt, in ihr sind auch die Ergebnisse der Analysen, soweit sie vorliegen, angeführt.

Tabelle 1.

Krystallart und Zusammensetzung einiger Hydroxychloride.

Vers. Nr.	Konz. der Lsg. in Mol/l	Dauer der Alterung in Tagen	Glühtemp. des Oxyds	Krystallart	Zusammensetzung auf 1 $MgCl_2$	
					$Mg(OH)_2$	H_2O
1a	4-m.	1	600°	III	4,94	7,60
2b	4-m.	2	600°	III u. II	4,03	7,54
1b	4-m.	3	600°	II sehr w. III	3,22	7,33
1c	4-m.	8	600°	II	3,08	7,18
5a	2,5-m.	150	600°	II	3,01	7,15
3b	2-m.	3	600°	III	5,05	7,49
3c	2-m.	10	600°	II	3,01	7,16
4a	2-m.	10	1000°	III	5,39	7,11
4b	2-m.	16	1000°	III u. II	4,09	7,75
4c	2-m.	20	1000°	II wenig III	3,28	7,88
6b	1,5-m.	20	1000°	III	5,10	7,21
6d	1,5-m.	30	1000°	III	—	—
6e	1,5-m.	60	1000°	II	—	—
6c	1,5-m.	180	1000°	II	3,07	6,77

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass sich bei allen Konzentrationen zwischen 4- und 1,5-m. als erstes Produkt bei der Umsetzung von Magnesiumoxyd, aktivem wie inaktivem, in Magnesiumchloridlösung eine wohldefinierte Verbindung bildet, bei der 5 $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$ kommen. (Versuche 1a, 3b, 6b). Wo der Oxydgehalt grösser ist, wie bei 4a, ist dies wohl auf eine kleine Beimengung von röntgenographisch nicht mehr nachweisbarem Oxyd zurückzuführen. Wir bezeichnen diese Verbindung als Hydroxychlorid III; sie entspricht in ihrer Zusammensetzung der von *Lukens*[2]) aus übersättigter Lösung als erstes Ausscheidungsprodukt erhaltenen.

Der Wassergehalt ist stets etwas höher als 7 Formelgewichte auf 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$. Auf die Schwierigkeit der Ermittlung des Wassergehaltes hat *Lukens* hingewiesen. Aus später mitgeteilten Gründen schreiben wir als Idealformel für diese Verbindung

1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O.

[1]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 1380 (1930).

[2]) l. c.

Bei rascher Bildung unter der keimfördernden Wirkung von Oxyd ist diese Verbindung so fein krystallin, dass mikroskopisch keine Krystalle erkannt werden können. Bei langsamerer Ausscheidung bildet sie sehr dünne lange Nädelchen.

Beim Lagern unter der Mutterlauge wandelt sich Hydroxychlorid III in eine neue Verbindung um, die wir als Hydroxychlorid II bezeichnen wollen. Bei diesem kommen in Übereinstimmung mit allen früheren Untersuchungen 3 $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$. Diese Verbindung ist nach *Bury* und *Davies*[1]) bis zu einer Konzentration von 1,25-m. stabil.

Für den Wassergehalt werden von den verschiedenen Forschern nicht gleiche Werte angegeben, nämlich, nach Abzug des Hydroxylwassers, 7 von *Maeda* und *Yamone*[2]), 8 von *Bury* und *Davies* und 9 von *Robinson* und *Waggaman*[3]). Aus unseren Versuchen geht einwandfrei hervor, dass die Verbindung der Formel **1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH_2)$, 7 H_2O** das in Fig. 1 mitgeteilte Röntgendiagramm gibt.

Die Umwandlung von III in II ist mikroskopisch daran zu erkennen, dass eine Umkrystallisation zu grösseren Krystallnadeln eintritt. Präparate mit einer zwischen 5 und 3 $Mg(OH)_2$ liegenden Zusammensetzung geben Röntgendiagramme mit den intensivsten Linien beider Krystallarten, sind also zweifellos physikalische Mischungen beider.

Es ist interessant, dass die Bildung von II erst einsetzt, wenn sich III vollständig ausgeschieden hat. Sie beginnt deshalb in gleichkonzentrierter Lösung bei Verwendung von inaktivem Oxyd erst zu einer Zeit, wo sie bei aktivem Oxyd schon beendet ist und geht nachher auch viel langsamer vor sich (vgl. Vers. 3b, 3c, 4a—c). Bei *Lukens* setzte nach Ausscheidung aus oxydübersättigter 2,47-m. Lösung die Umsetzung schon nach 10 Stunden ein.

Die Bildung relativ grosser Nadeln bei sehr langer Lagerung unter der Mutterlauge ist, wie Vers. 5a zeigt, auf ein Krystallwachstum von II infolge der recht beträchtlichen Löslichkeit zurückzuführen.

3. Die verschiedenen Hydratstufen der Magnesiumhydroxychloride.

Wie schon erwähnt, ist bis dahin die Frage des Krystallwassergehaltes der Magnesiumhydroxychloride noch unabgeklärt. Um zu prüfen, ob noch wasserreichere Hydrate existieren, als die von uns beim Trocknen über festem Ätznatron erhaltenen, wurde je eine Probe der beiden Verbindungen bis zur Gewichtskonstanz über einer 20-proz. Natronlauge stehen gelassen. Der Dampfdruck einer solchen Lösung beträgt bei Zimmertemperatur rund 10 mm. Beide Verbindungen nahmen etwas Wasser auf, nach Erreichen des stationären Zustandes kamen bei Hydroxychlorid II 8,2 Mole Wasser auf 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ und bei III 7,8 auf 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$. Das Röntgendiagramm war in beiden Fällen unverändert. Sehr wahrscheinlich ist das zusätzlich aufgenommene Wasser nur oberflächlich adsorbiert, da die Hydroxychlorid-Kryställchen infolge der leichten Zersetzlichkeit ein besonders grosses Adsorptionsvermögen

[1]) l. c.

[2]) Bl. Phys. chem. Res. Tokyo **7**, 340 (1928).

[3]) J. Phys. Chem. **13**, 673 (1909).

für Wasser besitzen dürften. Der normale Krystallwassergehalt dürfte demnach für beide Hydroxychloride 7 Mole betragen.

Die Frage, ob weitere wasserärmere Hydratstufen existieren, wurde durch isobaren Abbau bei steigender Temperatur geprüft.

Je ein Präparat von II und III wurde in einer Trockenpistole über Phosphorpentoxyd bei konstanter Temperatur so lange getrocknet, bis im Laufe von 12 Stunden keine weitere Gewichtsabnahme mehr festzustellen war. Die Temperatur wurde von 10° zu 10° gesteigert. Neben den Proben in den Wägegläschen zur Feststellung der Gewichtsabnahme wurde Hydroxychlorid in Markröhrchen eingefüllt, in der Trockenpistole entwässert und die Veränderungen röntgenographisch verfolgt. Ausgangsmaterial war bei beiden Hydroxychloriden ein Präparat mit möglichst genauer stöchiometrischer Zusammensetzung. In den Figuren 2 und 4 ist die Gewichtsabnahme berechnet auf Mole Wasser auf 1 Formelgewicht Hydroxychlorid graphisch wiedergegeben.

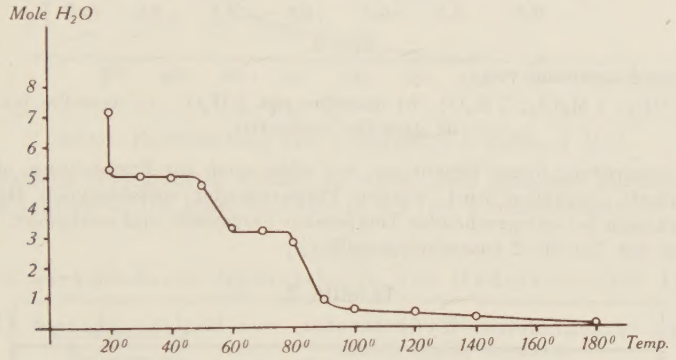

Fig. 2.
Isobare Entwässerung von 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O.

Hydroxychlorid II zeigt folgendes Verhalten beim Entwässern (Fig. 2). Schon bei 20° werden über Phosphorpentoxyd rund 2 der 7 Mole Krystallwasser ziemlich rasch abgegeben. Die Hydratstufe mit 5 Molen Wasser ist beständig bis 50°, bei 60° werden 2 weitere Mole abgegeben. Die Hydratstufe mit 3 Molen Wasser ist bis 80° beständig. Bei noch höherer Temperatur findet eine weitere Wasserabgabe statt, allerdings das letzte halbe Mol, wie das häufig der Fall ist, erst bei beträchtlich erhöhter Temperatur.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung sind mit dem Verlauf der Wasserabgabe vollkommen in Übereinstimmung. Jede Hydratstufe gibt ein charakteristisches Röntgendiagramm. Sie sind in der Fig. 3 zusammengestellt. Der Übergang einer höheren in die nächst niedrigere Hydratstufe erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Dies gilt auch für die Abgabe der letzten 3 Mole Hydratwasser. Ein bei 90° entwässertes Präparat zeigte deutlich die Linien des 3-Hydrats und diejenigen des hydratwasserfreien Hydroxychlorids. Die nicht streng stufenweise Abgabe dieser drei letzten Wassermolekeln ist demnach auf eine gehemmte Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen.

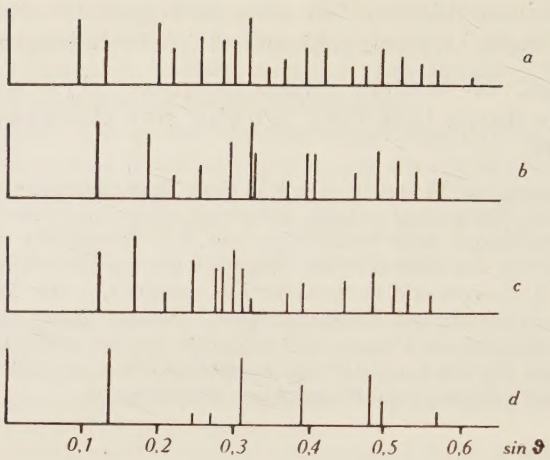

Fig. 3.

Röntgendiagramme von:

a) 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O; b) dasselbe mit 5 H_2O; c) dasselbe mit 3 H_2O; d) dasselbe wasserfrei.

Zur Überprüfung dieser Ergebnisse, vor allem auch zur Feststellung, ob eventuell Chlorwasserstoff abgegeben wird, wurden Präparate der verschiedenen Hydratstufen durch Entwässern bei entsprechender Temperatur hergestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid II.

Entwässerungs-Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 $MgCl_2$ kommen	
	$Mg(OH)_2$	H_2O
30°	2,98	5,15
65°	3,16	3,4
180°	3,04	0,15

Aus diesen Versuchen geht eindeutig hervor, dass folgende vier Hydratstufen existieren:

$MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O; $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O;
$MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O; $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$.

Schliesslich wurde auch die Frage der Wiederaufnahme von Wasser geprüft.

Ein vollständig entwässertes Präparat wurde über 20-proz. Natronlauge stehen gelassen, wobei rasch Wasser aufgenommen wurde und zwar rund 17 Mole auf 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, davon wurden allerdings beim Trocknen über festem Ätznatron wieder 10 abgegeben. Diese Präparate zeigten das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid III, erst nach 4-monatiger Lagerung war es wieder in II übergegangen. Wie bei der Umsetzung in wässeriger Lösung bildet sich also zuerst die hydroxydreichere Verbindung neben nicht gebundenem Chlorid. Dies und der hohe Dispersitätsgrad ist verantwortlich dafür, dass eine beträchtliche Menge Wasser adsorbiert wird.

Hydroxychlorid III ergab die Entwässerungskurve von Fig. 4. Auch hier treten zwei Hydratstufen und hydratwasserfreies Hydroxysalz auf. Die verschiedenen Hydrate sind aber weniger beständig und haben ein engeres Existenzgebiet.

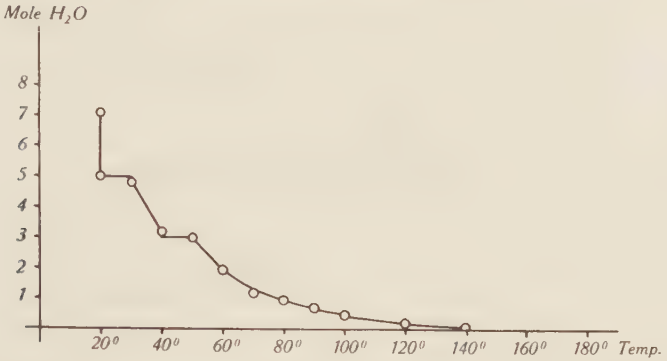

Fig. 4.
Isobare Entwässerung von 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O.

Die einzelnen Hydratstufen wurden ebenfalls durch geeignete Entwässerung dargestellt und analysiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.
Die verschiedenen Hydratstufen von Hydroxychlorid III.

Entwässerungs-Temperatur	Zusammensetzung Auf 1 $MgCl_2$ kommen $Mg(OH)_2$	H_2O
30°	5,03	5,07
50°	5,14	2,95
180°	5,09	0,22

Die Röntgenaufnahmen zeigen, dass jeder Hydratstufe ein charakteristisches Gitter zukommt. Der Übergang der einen in die andere erfolgt diskontinuierlich und zweiphasig. Es ist auffallend, dass bei Präparaten, die aus einer Mischung von 3-Hydrat und hydratwasserfreiem Hydroxychlorid bestanden, die Linien des letzteren sehr stark verbreitert waren. Die Diagramme sind in Fig. 5 zusammengestellt. Ein Vergleich mit Fig. 3 ergibt, dass das 3-Hydrat und das wasserfreie III das gleiche Gitter haben wie die entsprechenden Stufen von II. Die Röntgendiagramme unterscheiden sich nur durch eine geringe Linienverschiebung, und zwar sind bei II die Gitterabstände grösser.

Durch diese Versuche sind die folgenden Verbindungen einwandfrei nachgewiesen:

1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O; 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 5 H_2O;
1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O; 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$

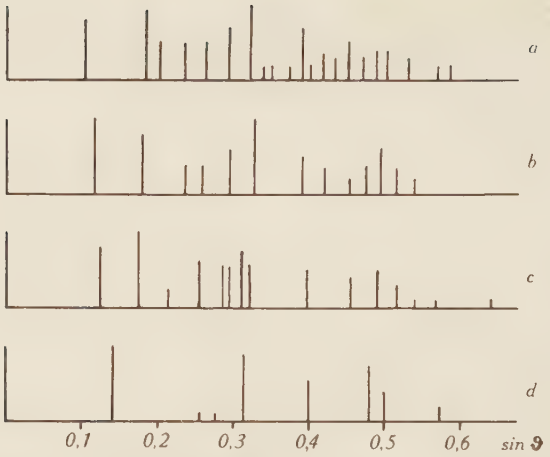

Fig. 5.

Röntgendiagramme von:
a) 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 7 H_2O; b) dasselbe mit 5 H_2O; c) dasselbe mit 3 H_2O; d) dasselbe wasserfrei.

Das entwässerte Hydroxychlorid III nimmt wiederum sehr leicht Wasser auf und geht dabei in das 7-Hydrat über. Über 20-proz. Natronlauge wird aber ebenfalls wesentlich mehr Wasser festgehalten, nämlich rund 15 Mole auf 1 Formelgewicht, davon werden 8 Mole über festem Ätznatron wieder abgegeben, sind also nur an dem hochdispersen Material adsorbiert.

4. Herstellung von Hydroxychloriden bei erhöhter Temperatur.

a) Aus dem Vorhergehenden geht hervor, dass nach der Entwässerung Hydroxychlorid II und III die gleiche Krystallart, aber etwas andere Gitterdimensionen besitzen. Es liegt also eine Verbindung mit wechselnder Zusammensetzung vor, die wir als Hydroxychlorid IV bezeichnen möchten. Es war weiter zu untersuchen, ob die Zusammensetzung innerhalb der schon festgestellten Werte beliebig variieren kann, und welches die äussersten Grenzen sind.

Wir haben zu diesem Zwecke Magnesiumoxyd mit Lösungen von Chlorid in wechselnden Mengen angerührt, wie bei der Herstellung von Sorelzement. Bei den gewählten Verhältnissen trat Erhärtung ein, wobei sich, wie später noch ausführlicher gezeigt werden soll, Hydroxychlorid III bildet, eventuell überschüssiges Chlorid bleibt ungebunden.

Diese Proben wurden bei erhöhter Temperatur entwässert. Aus einer Reihe von Vorversuchen ergab sich, dass das folgende Vorgehen am zweckmässigsten war. Die erhärteten Proben wurden in kleine Reagensgläser gegeben und während 20 Minuten in einem elektrischen Ofen auf 300° erhitzt. Längeres Erhitzen war nicht nötig, da nach dieser Zeit die Umsetzung vollzogen war. Die Proben wurden analysiert und röntgenographisch untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4, S. 1488 zusammengestellt.

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass bei einem Mischungsverhältnis Chlorid zu Hydroxyd 1:6 ungebundenes Hydroxyd neben IV vorliegt und beim Mischungsverhältnis 1:2,25 neben IV ein weiteres Hydroxychlorid, das wir als I bezeichnen wollen.

Beim Mischungsverhältnis 1:4 ist der Abstand der Linien auf den Röntgendiagrammen zwischen denen mit den Mischungsverhältnissen 1:5 und 1:3. Demnach liegt eine Krystallart vor, bei der sich die Zusammensetzung und die Gitterdimensionen kontinuierlich ändern können.

Tabelle 4.

Bei 300° hergestellte Hydroxychloride.

Herstellungsart	Zusammensetzung $Mg(OH)_2$ auf 1 $MgCl_2$	Röntgendiagramm
$MgCl_2 : MgO = 1 : 6$; 2,5-m. 6 Mon. 18°; 20′ 300°	6	IV und $Mg(OH)_2$
$MgCl_2 : MgO = 1 : 5$; 2,5-m. 1 Mon. 18°; 20′ 300°	4,99	IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 4$; 3-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	4,01	IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	2,25	IV und I
$MgCl_2 : MgO = 1 : 1{,}2$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	1,39	I und sehr schwach IV
$MgCl_2 : MgO = 1 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	1,21	I
$MgCl_2 : MgO = 1{,}2 : 1$; 4-m. 8 Jahre 18°; 20′ 300°	1,03	I
$MgCl_2 : MgO = 2 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	0,87	I
$MgCl_2 : MgO = 3 : 1$; 4-m. 2 Tage 18°; 20′ 300°	0,60	I neben weiteren Linien

Bei einer mittleren Zusammensetzung $MgCl_2$, 1 $Mg(OH)_2$ tritt eine neue Krystallart mit charakteristischem Gitter auf. Das Diagramm ist in Fig. 6 wiedergegeben.

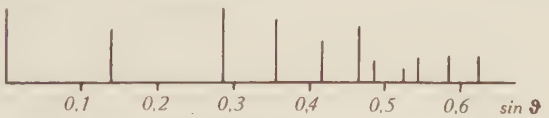

Fig. 6.

Röntgendiagramme von MgOHCl.

Diese Verbindung hat *Moldenhauer*[1]) vor längerer Zeit bei der Entwässerung von wasserhaltigem Magnesiumchlorid erhalten. Er hat aus Gleichgewichtsuntersuchungen geschlossen, dass die Verbindung eine konstante Zusammensetzung hat. Nach unseren Ergebnissen kann die Zusammensetzung innerhalb der Grenzen von 1 : 0.87 –1.2 schwanken. In Übereinstimmung mit der Analyse sind auch die Gitterdimensionen nicht konstant (vgl. Abschnitt 5). Möglicherweise sind Präparate mit einem Über- und einem Unterschuss von Chlorid nur instabil und im Gleichgewicht nur die stöchiometrisch zusammengesetzte Verbindung beständig.

[1]) Z. anorg. Ch. **51**, 381 (1906).

5. Struktur und Konstitution der Magnesiumhydroxychloride.

a) Mg(OH)Cl.

Das Röntgendiagramm von Hydroxychlorid I, Mg(OH)Cl, lässt sich hexagonal indizieren (vgl. Fig. 5). Die beobachteten Indices gehorchen der Rhomboëderbedingung. Ein Vergleich mit dem Diagramm von Ni(OH)Cl ergibt, dass die beiden Verbindungen isomorph sind[1]).

Nach Abschnitt 4 ist die Zusammensetzung nicht ganz konstant. Für die verschiedenen Präparate wurden die in folgender Tabelle zusammengestellten Gitterdimensionen erhalten.

Tabelle 5.

Gitterdimensionen von Mg(OH)Cl.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen a	c	c/3	V
	$MgCl_2$	3,595	17,85	5,95	65,6
12b	I neben Chlorid .	3,36	17,3	5,78	56,5
12e	I neben IV . . .	3,36	17,3	5,78	56,5
12c	$Mg(OH)_{0,93}Cl_{1,07}$.	3,41	18,0	6,0	60,5
12d	$Mg(OH)_{1,02}Cl_{0,98}$.	3,33	17,1	5,70	54,7
11f	$Mg(OH)_{1,10}Cl_{0,90}$.	3,36	17,2	5,74	56,1

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei den beiden Präparaten die neben Mg(OH)Cl noch IV bzw. Chlorid physikalisch beigemischt enthielten, die Gitterdimensionen gleich sind. Bei den Präparaten 12e und 12d mit einem Über- bzw. Unterschuss an Chlorionen sind die Gitterdimensionen grösser bzw. kleiner, während Präparat 11f mit einem noch grösseren Überschuss an OH-Ionen die Dimensionen wiederum ungefähr gleich sind wie bei den beiden ersten Präparaten.

Im Anschluss an die Versuche von *Moldenhauer* möchten wir dieses Ergebnis so deuten, dass nur die einfach stöchiometrisch zusammengesetzten Krystalle stabil sind. Es ist naheliegend, ihnen die Gitterdimensionen a = 3,36 Å, c = 17,3 Å zuzuschreiben. Unter geeigneten Bildungsbedingungen können instabile Krystalle mit einem Über- oder Unterschuss von Chlorionen entstehen, mit entsprechend anderen Gitterdimensionen (Präp. 12 c und d). Bei Präparat 11 f haben die Krystalle sehr wahrscheinlich nicht die durch die Formel angegebene, sondern eine annähernd stöchiometrische Zusammensetzung, die Beimischung von Hydroxychlorid IV ist aber zu klein, um röntgenographisch festgestellt werden zu können.

Das Volumen der hexagonalen Elementarzelle für die Präparate 12b und c beträgt 168,4 Å^3, das der rhomboëdrischen 56,12 Å^3 für Präparat 12d 163,2 bzw. 54,41 Å^3. Von diesem Präparat wurde die Dichte in Xylol bestimmt und ein Wert von 2,362 gefunden.

[1]) *Feitknecht*, Helv. **19**, 831 (1936).

Daraus berechnet sich das Volumen eines Formelgewichtes zu 53,6 Å^3. Die rhomboëdrische Elementarzelle enthält also ein Formelgewicht Mg(OH)Cl.

Wie bei der Diskussion der Struktur von Ni(OH)Cl erwähnt wurde[1]), sind vor allem zwei Möglichkeiten für die Anordnung der Ionen im Gitter zu berücksichtigen. Bei beiden haben in der rhomboëdrischen Zelle die Mg-Ionen die Lage ooo, bilden also eine hexagonale Schicht. Im einen Fall können die OH-Ionen die Lage $+(u,u,u)$, die Cl-Ionen $-(v,v,v)$ haben, d. h. die Schichten der Mg-Ionen sind auf der einen Seite von OH-, auf der andern von Cl-Ionen bedeckt. Im andern Fall sind die OH- und die Cl-Ionen statistisch über die Plätze $\pm(u,u,u)$ bzw. $\pm(v,v,v)$ verteilt.

Da die Reflexe höherer Ordnung stark abgeschwächt sind, lässt sich die Entscheidung nicht durch eine Intensitätsbetrachtung treffen. Dagegen ergibt sich aus geometrischen Gründen, dass der 2. Fall viel wahrscheinlicher ist.

Das Magnesiumchlorid hat eine analoge Struktur[2]). Die Gitterdimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind: $a = 3{,}595$, $c = 17{,}85$ (vgl. Tab. 5). Wie man sieht, ist der Schichtenabstand c/3 beim Hydroxychlorid fast gleich gross, der Abstand a der Ionen in den Schichten aber beträchtlich kleiner. Aus dem Radius des Chlorions, wie aus den Dimensionen der Elementarzelle des Cd(OH)Cl, dessen Struktur von *Hoard* und *Grenko*[3]) aufgeklärt wurde und bei dem die Hydroxyl- und Chlorionen wie bei Fall 1 angeordnet sind, ergibt sich, dass bei dieser Anordnung eine geringere Abnahme von a und eine grössere von c zu erwarten wäre.

Mg(OH)Cl und Ni(OH)Cl krystallisieren demnach im C 19-Typ mit statistischer Verteilung der Hydroxyl- und Chlorionen über die Anionenplätze.

b) Hydroxychlorid IV.

Wie schon erwähnt, geben $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O und $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O beim vollständigen Entwässern die gleiche Krystallart. Ihr Röntgendiagramm zeigt grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Magnesiumhydroxyd und unterscheidet sich von diesem nur durch den geringeren Linienabstand und die geringere Intensität der Reflexe höherer Ordnung.

Die Indizierung unter Annahme der Zugehörigkeit zum hexagonalen System gelingt; es liegt eine Struktur mit C 6-Typ vor. Allerdings tritt häufig eine sehr schwache Linie auf, die nicht zugeordnet werden kann.

Es liegt demnach eine Struktur vor wie beim Nickelhydroxychlorid II, die so beschrieben werden kann, dass ein Teil der Hydroxylionen des Hydroxyds durch Chlorionen ersetzt ist. Dies macht ver-

[1]) *Feitknecht*, Helv. **19**, 831 (1936).
[2]) *L. Pauling*, Proc. Nat. Ac. **15**, 709 (1929), Strukturber. 743 (1931).
[3]) Z. Kr. **87**, 110 (1934).

ständlich, dass die Zusammensetzung innerhalb beträchtlicher Grenzen schwanken kann, und entsprechend auch die Gitterdimensionen.

Die oben erwähnte häufig auftretende, schwache nicht indizierbare Linie lässt auf eine schwache Überstruktur schliessen.

In der folgenden Tabelle 6 ist eine Zusammenstellung der beobachteten Gitterdimensionen und die dazugehörenden Zusammensetzungen gegeben.

Tabelle 6.

Gitterdimensionen von Hydroxychlorid IV.

Vers. Nr.	Zusammensetzung	Gitterdimensionen		
		a	c	V
11e	IV und I.	3,26	5,75	52,8
7i	$Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$.	3,25	5,75	52,5
11d	$Mg(OH)_{1,60}Cl_{0,40}$.	3,24	5,70	51,8
11c u. 8m	$Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$.	3,21	5,62	50,2
11b	IV und $Mg(OH)_2$.	3,18	5,62	49,2
	$Mg(OH)_2$	3,142	4,75	40,6

Aus der Zusammenstellung folgt, dass das aus Hydroxychlorid II entstandene $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$ deutlich grössere Gitterabstände besitzt, als das aus III entstandene $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$. Präparat 11d mit einer dazwischen liegenden Zusammensetzung zeigt Gitterdimensionen die zwischen beiden stehen, immerhin deutlich näher dem ersteren. Die Dimensionen von IV des Präparates 11e, das nebstdem noch I enthielt, zeigte praktisch die gleichen Dimensionen wie $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$, so dass dies die obere Grenze des Homogenitätsbereiches von IV zu sein scheint. Im Präparat 11b, in dem noch Hydroxyd enthalten war, wurden dagegen kleinere Abstände für IV gefunden als bei den Präparaten der Zusammensetzung $Mg(OH)_{1,67}$ $Cl_{0,33}$, so dass offenbar die untere Grenze des Homogenitätsbereiches noch etwas tiefer liegt. Da das Mischungsverhältnis Hydroxyd zu Chlorid bei diesem Präparat 6:1 war, und die Hydroxydreflexe deutlich auftraten, so kann diese Grenze nicht sehr weit unter der oben angegebenen Zusammensetzung liegen.

Ein Vergleich der Dimensionen der Elementarzelle des Hydroxychlorids mit derjenigen des Hydroxyds zeigt, dass der Abstand der Ionen in den Schichten nur wenig grösser ist, der Abstand der Schichten aber rund 1 Å. Dies führt zur Annahme, dass die Chlorionen nicht in der gleichen Ebene liegen wie die Hydroxylionen, sondern weiter von den Magnesiumionen entfernt sind.

In den Tabellen 5 und 6 sind die Volumina von 1 Formelgewicht $Mg(OH)_xCl_y$, d. h. die Volumina der Elementarzelle als V mit angeführt und in Fig. 7 in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Für die Präparate mit der Zusammensetzung Mg(OH)Cl,

$Mg(OH)_{1:5}(OH)_{0,5}$ und $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$ liegen die Werte ähnlich wie bei den Hydroxychloriden des Nickels fast auf einer Geraden, die über der Verbindungslinie für $MgCl_2$ und $Mg(OH)_2$ liegt. Beim Mg(OH)Cl ergeben die Präparate mit abweichender Zusammensetzung Werte, die beträchtlich über bzw. unterhalb dieser Geraden liegen, was ebenfalls für ihre Instabilität spricht.

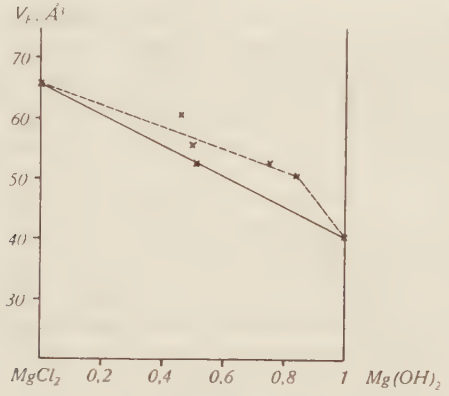

Fig. 7.
Volumina der Elementarzelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

c) Konstitution der wasserhaltigen Hydroxychloride.

Die Struktur der wasserhaltigen Hydroxychloride liess sich nicht aufklären. Die Röntgendiagramme, vor allem der 7-Hydrate, zeigen grosse Ähnlichkeit zu denjenigen von Hydroxysalzen und Doppelhydroxyden mit Doppelschichtengitter. Zum Vergleich ist in Fig. 1d das Diagramm von Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd wiedergegeben. Hydroxychlorid III ist übrigens isomorph mit Nickelhydroxychlorid IV.

Aus der extrem nadeligen Form ist aber zu schliessen, dass nicht eine Netz-, sondern eine Kettenstruktur vorliegt.

Die Diagramme der verschiedenen Hydratstufen weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf. Es ist charakteristisch, dass die beiden ersten intensiven Reflexe mit abnehmendem Wassergehalt zusammenrücken und bei der wasserfreien Form nur noch eine Linie vorhanden ist. Ferner fällt auf, dass einige der intensivsten Linien bei allen Stufen mit nur geringer Änderung des Abstandes vorhanden sind. Es sind dies vor allen die Linien, denen beim wasserfreien Salz die Indices 101 und 110 zukommen. Sie entsprechen zwei dicht besetzten Ebenen bei hexagonal dichtester Kugelpackung.

Diese Tatsachen und das Verhalten beim Entwässern können durch die Annahme gedeutet werden, dass bei den Hydraten mit 7 und 5 Molen Wasser die Krystalle aufgebaut sind aus Bändern

von Hydroxysalz von ähnlichem Bau wie die Hydroxydschichten, und zwischen diese sind Ketten oder Bänder von Wasser eingelagert.

Es ist früher auf die Analogie zwischen Hydroxysalzen mit Doppelschichtengitter und den blätterigen Hydroxysilicaten hingewiesen worden[1]). Die Hydroxysalze mit Kettenstruktur dürfen wohl mit den faserigen Hydroxysilicaten, wie dem Chrysotil, verglichen werden.

Es ist erstaunlich, dass die Verbindungen 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O und 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 3 H_2O genau dasselbe Gitter besitzen und sich nur wenig in ihren Dimensionen unterscheiden. Es ist dies wohl nur möglich bei einem Gitter mit Leerstellen und teilweiser Substitution der Chlor- und Hydroxylionen und eventuell der Wassermolekeln.

7. Über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente.

Die oben mitgeteilten Resultate gestatten eine Präzisierung der seinerzeit entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Erhärtung der Magnesiazemente[2]). Zu deren Prüfung wurden einige weitere Versuche mit erhärteten Magnesiazementproben ausgeführt. Es soll an anderer Stelle ausführlicher darüber berichtet werden, hier seien nur die wesentlichsten Ergebnisse kurz zusammengefasst.

Zuerst wurden in einer Reihe weiterer Versuche die Vorgänge beim Erhärten röntgenographisch verfolgt.

Dabei wurde die Konzentration der Lösung und das Mengenverhältnis Oxyd zu Chlorid variiert, letzteres in den Grenzen 1—6 : 1. Unter allen Bedingungen entsteht als erstes Umsetzungsprodukt Hydroxychlorid III, $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O. Magnesiumhydroxyd tritt, wie schon früher festgestellt, nie auf. Die chloridreicheren Proben müssen neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthalten, das als konzentrierte Lösung die Poren auffüllt, solche Präparate fühlen sich deshalb z. T. feucht an und sind hygroskopisch.

In den Proben bis zu einem Verhältnis 3 MgO : 1 $MgCl_2$ findet eine langsame Umwandlung von Hydroxychlorid III zu II, $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O statt, ein evtl. weiterer Überschuss an Chlorid bleibt ungebunden. Bei Proben mit dem Verhältnis 1 Oxyd : 1 Chlorid setzte diese Umwandlung nach 10 Tagen ein, bei solchen mit 3 Oxyd auf 1 Chlorid erst später als nach 20 Tagen und war nach 90 Tagen beendet. In den festen Proben ist diese Umwandlung wesentlich langsamer als unter überschüssiger Lösung.

In den Proben mit Mischungen von 5 MgO zu 1 $MgCl_2$ bleibt Hydroxychlorid III auch bei sehr langem Lagern unverändert.

Die genauere Untersuchung der Erhärtung bei Proben mit mehr als 5 MgO auf 1 $MgCl_2$ führte zu etwas anderen Ergebnissen als früher. Es zeigte sich, dass in diesem Falle, z. B. bei 6 MgO auf 1 $MgCl_2$, die erhärteten Proben bis zu 20 Tagen wenig unverändertes Oxyd neben Hydroxychlorid III enthalten. Bei noch längerem Lagern geht dieses dann in Hydroxyd über. Die geringe Geschwindigkeit der Hydratation des Oxyds ist wahrscheinlich auf die Einschliessung durch das Hydroxychlorid zurückzuführen. Dieses langsame Hydratisieren von überschüssigem Oxyd hat das gefürchtete Treiben der Magnesiazemente zur Folge.

[1]) *Feitknecht* und *Berger*, Helv. **25**, 1543 (1942).

[2]) *Feitknecht*, Helv. **10**, 140 (1927); **13**, 1380 (1930).

Unsere umfangreichen röntgenographischen Beobachtungen stimmen nicht ganz mit denjenigen von *Davies* und *Bury*[1]) überein. Die von diesen Autoren angegebenen wenigen Reflexe, besonders die ersten stimmen besser mit den intensivsten von Hydroxychlorid III als II überein, die spärlichen Angaben gestatten keinen kritischen Vergleich mit unseren Erfahrungen.

Wir haben auch einige Versuche über das Auslaugen verschiedener Magnesiazementproben bekannter Zusammensetzung gemacht.

Gewählt wurden zwei Proben mit dem Mischungsverhältnis 3 MgO, 1 $MgCl_2$; die erste, 20 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid III und enthielt noch Magnesiumchlorid. Die zweite, 90 Tage gealtert, bestand aus Hydroxychlorid II. Bei der dritten Probe wurde ein Mischungsverhältnis 5 MgO, 1 $MgCl_2$ gewählt; sie war 30 Tage gealtert und bestand aus Hydroxychlorid III. Alle drei Proben in Form runder, ca. 5 mm dicker Stäbe, wurden mit langsam strömendem destilliertem Wasser behandelt. Nach 10 Tagen war Probe 1 vollständig ausgelaugt und in eine weiche Masse von Hydroxyd umgewandelt. Auch die 2. Probe war weitgehend ausgelaugt, enthielt aber im Innern noch etwas Hydroxychlorid II. Die 3. Probe war wesentlich resistenter, die äussere Hülle bestand aus Hydroxyd und Hydroxychlorid III, der Kern war chemisch noch unverändert. Danach wird ein Zement, der neben Hydroxychlorid III noch ungebundenes Chlorid enthält, leichter durch Wasser zersetzt, als ein solcher gleicher Zusammensetzung der aus Hydroxychlorid II besteht. Weitaus am beständigsten ist aber ein Zement, der aus reinem Hydroxychlorid III besteht. Diese Tatsachen sind nach dem früher Gesagten ohne weiteres verständlich.

Aus unseren Untersuchungen folgt also, dass es am günstigsten ist, das Mischungsverhältnis zwischen Oxyd und Chlorid so zu wählen, dass sich die instabile Verbindung $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O bilden kann, und nicht das stabile $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O. Es ist dies eine Tatsache, die sich in der Praxis rein empirisch ergeben hat.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass das sehr gute Bindungsvermögen von Magnesiazement zweifellos mit der extrem nadeligen Ausbildungsform der Magnesiumhydroxychloride zusammenhängt. Ferner spielt auch der hohe Wassergehalt für die abbindenden Eigenschaften eine wesentliche Rolle.

8. Zusammenfassung.

1. Beim Umsetzen von Magnesiumoxyd in Magnesiumchloridlösung konzentrierter als 1,25-m. bilden sich zwei wohldefinierte Hydroxychloride mit charakteristischem Röntgendiagramm. Zuerst bildet sich bei allen Konzentrationen die instabile Verbindung 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O; diese wandelt sich nachträglich in die bei allen Konzentrationen stabile Verbindung 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$, 7 H_2O um.

2. Aus der isobaren Entwässerung und der röntgenographischen Untersuchung folgt, dass jede der beiden Verbindungen weitere Hydratstufen mit 5 und 3 Molekeln Wasser und ein wasserfreies Hydroxychlorid gibt.

[1]) l. c.

3. Durch Entwässern einer entsprechend zusammengesetzten Mischung von MgO und $MgCl_2$ und Wasser bei erhöhter Temperatur kann das Hydroxychlorid Mg(OH)Cl hergestellt werden.

4. Mg(OH)Cl ist isotyp mit $MgCl_2$ und krytallisiert im C 19-Typ. Aus geometrischen Überlegungen folgt, dass die OH- und Cl-Ionen statistisch über die Anionenplätze verteilt sind.

5. Die wasserfreien Hydroxychloride 1 $MgCl_2$, 3 $Mg(OH)_2$ bzw. $Mg(OH)_{1,50}Cl_{0,50}$ und 1 $MgCl_2$, 5 $Mg(OH)_2$ bzw. $Mg(OH)_{1,67}Cl_{0,33}$ haben die gleiche Struktur und krystallisieren im C 6- oder $Mg(OH)_2$-Typ. Sie entsprechen ungefähr den Endgliedern einer Verbindung wechselnder Zusammensetzung, bei der sich die Cl- und OH-Ionen, die statistisch über die Anionenplätze verteilt sind, innerhalb der angegebenen Mischungsverhältnisse statistisch vertreten können.

6. Die Hydroxychloride mit 7 und 5 Wasser besitzen eine Kettenstruktur, bei der wahrscheinlich Bänder von Hydroxychlorid von ähnlichem Bau wie die Schichten der entwässerten Verbindung unterteilt sind von Ketten oder Bändern von Wasser. 3 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 3 H_2O und 5 $Mg(OH)_2$, 1 $MgCl_2$, 3 H_2O besitzen die gleiche Struktur.

7. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen und weiterer Versuche wird die Erhärtung der Magnesiazemente gedeutet.

Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd und -Hydroxydoppelchlorid.

1. Einleitung.

Kürzlich wurde gezeigt[1]), dass aus Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumsalz enthalten, beim Versetzen mit einem geringen Laugenüberschuss ein Doppelhydroxyd von Magnesium und Aluminium entsteht. Es ist isotyp mit dem grünen Kobalthydroxychlorid und besitzt ein Doppelschichtengitter. Es zeigt keine konstante Zusammensetzung, indem einerseits Magnesium und Aluminium gegenseitig ersetzbar sind und sich auch die Hydroxylionen gegen Chlorionen austauschen lassen, also auch ein Hydroxydoppelchlorid gleicher Struktur gebildet werden kann.

[1]) *W. Feitknecht* und *M. Gerber*, Helv. **25**, 131 (1942).

Die Grenzen der Ersetzbarkeit von Magnesium und Aluminium, sowie deren Ursache wurde seinerzeit noch nicht näher abgeklärt. Ebenso war die Bildung des Hydroxydoppelchlorids nur qualitativ nachgewiesen worden. Wir haben im Anschluss an die oben mitgeteilten Untersuchungen über die Hydroxychloride des Magnesiums auch die Frage der Bildung der Hydroxydoppelchloride mit Aluminium weiterverfolgt.

2. Der Homogenitätsbereich des Magnesium-Aluminiumhydroxyds.

Um diesen Homogenitätsbereich etwas genauer als früher festzulegen, wurden Lösungen, die Magnesium- und Aluminiumchlorid in wechselnden Mengen enthielten, mit einem Überschuss von 5% Lauge gefällt. Das Verhältnis von Magnesium- zu Aluminiumhydroxyd im Niederschlag entspricht bei dieser Arbeitsweise demjenigen in der Lösung. Es wurden vor allem die Mischungen in der Nähe der Grenzen untersucht.

Die Niederschläge wurden nach dem Altern isoliert und röntgenographisch identifiziert. Es zeigte sich, dass bei 20 Molprozenten Magnesiumhydroxyd die Röntgendiagramme neben den Linien des Doppelhydroxyds die intensivsten Linien eines Aluminiumhydroxyds mit bayeritähnlicher Struktur zeigten. Aber schon bei 33 Molprozenten Magnesiumhydroxyd enthielt das Diagramm nur die Linien des Doppelhydroxyds und das gleiche Diagramm wurde bei allen Mischungen bis zu 87 Molprozenten erhalten. Bei 90 Molprozenten traten nebstdem deutlich die Linien des Magnesiumhydroxyds auf. Somit ist der Homogenitätsbereich dieser Verbindung sehr gross und liegt ungefähr zwischen 30 und 87 Molprozent Magnesiumhydroxyd. Viel genauer lässt sich der Wert bei der geringen Empfindlichkeit der röntgenographischen Methode nicht angeben.

Ein Unterschied in den Gitterdimensionen liess sich bei den verschieden zusammengesetzten Präparaten nicht nachweisen. Da die Linien etwas verbreitert sind und die Reflexe höherer Ordnung fehlen, sind die Bestimmungen nicht sehr genau, doch lässt sich sagen, dass der Schichtenabstand weniger als einige Zehntel, der Abstand a weniger als einige Hundertstel Å variiert. Das Röntgendiagramm ist in den früheren Arbeiten angegeben worden[1]). Die Gitterdimensionen sind a = 3,09 Å, c = 23,7 Å.

Wie früher mitgeteilt wurde, ist die Idealformel für diese Verbindung 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOOH. Bei dieser Zusammensetzung besteht das Gitter aus geordneten Hauptschichten von $Mg(OH)_2$ und ungeordneten Schichten von AlOOH. Es ist anzunehmen, dass bei den Präparaten mit mehr Aluminiumhydroxyd ein Teil der Magnesium-

[1]) Vgl. vorangehende Arbeit, Fig. 1d.

ionen durch Aluminiumionen, ein Teil der Hydroxyl- durch Sauerstoffionen ersetzt ist. Bei der Ähnlichkeit der Ionenradien ist ein solcher Ersatz durchaus möglich, und bei Silicaten öfters beobachtet. Diese Auffassung findet durch die Untersuchung der Hydroxydoppelchloride eine Bestätigung.

Für diese Präparate ergibt sich dann die Formel [x $Mg(OH)_2$, y AlOOH], 1 AlOOH, wobei $x + y = 4$ ist. Für den aluminiumhydroxydreichsten Vertreter dieser Verbindung erhält man nach dieser Formulierung: [1,67 $Mg(OH)_2$, 2.33 AlOOH], 1 AlOOH; es enthalten also auch die Hauptschichten mehr Aluminium- als Magnesiumhydroxyd.

Ein die Idealzusammensetzung übersteigender Betrag an Magnesiumhydroxyd ist sehr wahrscheinlich ungeordnet in die Zwischenschicht eingelagert. Für diese Präparate kommt man zu der Formulierung 4 $Mg(OH)_2$[m AlOOH, n $Mg(OH)_2$], wobei $m + n = 1$ ist. Für die Grenzzusammensetzung ergibt sich dann die Formel 4 $Mg(OH)_2$, [0,63 AlOOH, 0,37 $Mg(OH)_2$].

3. Herstellung des Doppelchlorids durch Fällung.

In einer ersten Gruppe von Versuchsreihen wurde das Doppelchlorid durch Fällen einer Lösung, die Magnesium- und Aluminiumchlorid enthielt, mit ungenügenden Mengen Natronlauge und Alternlassen der Niederschläge hergestellt. Die Bodenkörper waren auch nach der Alterung sehr voluminös und schleimig und konnten nicht im *Kapsenberg*-Apparat filtriert werden. Sie mussten durch Abzentrifugieren gereinigt und isoliert werden. Dabei erwies sich als notwendig, dem Waschwasser Alkohol und Aceton beizufügen, um das Peptisieren zu unterdrücken. Die Präparate wurden über festem Ätznatron im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Aluminiumion wurde in essigsaurer Lösung mit Oxychinolin vom Magnesiumion getrennt und gravimetrisch bestimmt; das Magnesiumion in der ammoniakalischen Lösung ebenfalls mit Oxychinolin ermittelt. Die Methode ist nicht sehr genau, genügte aber für unsere Zwecke.

Es wurden nur Mischlösungen verwendet, die Magnesium- und Aluminiumchlorid im Verhältnis der Idealzusammensetzung des Doppelhydroxyds enthielten. Sie wurden durch Mischen von 4 Teilen 0,1-m. $MgCl_2$ und 1 Teil 0,1-m. $AlCl_3$ hergestellt.

Versetzt man eine solche Lösung mit einer dem Aluminiumchlorid äquivalenten Menge Lauge, so fällt $Al(OH)_3$ aus, das nach 3tägiger Alterung ein bayeritähnliches Röntgendiagramm gibt. Fügt man aber so viel Lauge hinzu, dass auch noch $^1/_4$ des Magnesiumchlorids als Hydroxyd gefällt werden kann, so zeigt der Niederschlag nach dem Altern schon das reine Diagramm des Doppelhydroxyds. Bei noch grösseren Laugenmengen bis zum Äquivalenzpunkt werden stets Niederschläge erhalten, die ein identisches Diagramm ergeben.

Die ungefähre Wasserstoffionenkonzentration über den gealterten Bodenkörpern wurde mit Lyphanpapier vor dem Isolieren festgestellt, das p_H liegt, bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes, etwas über 6 (vgl. Tabelle 1). Demgegenüber ergibt die elektrometrische Titration solcher Lösungen, dass das Magnesiumhydroxyd erst bei einem p_H von ungefähr 9 auszufallen beginnt.

Misst man allerdings das p_H der vom Niederschlag abzentrifugierten klaren Lösung elektrometrisch, so findet man ebenfalls den oben angegebenen ganz schwach sauren Wert. Es ist von einigem Interesse, dass die Wasserstoffelektrode auf die Mischung mit Niederschlag und die klare Lösung nicht gleich anspricht.

In der Tabelle 1 sind die Analysendaten der in oben angegebener Weise isolierten Niederschläge wiedergegeben.

Tabelle 1.

Nr.	% NaOH	p_H	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
			% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H_2O
18b	47,6	5,7	16.99	22,32	9,80	1,46	0,44	1,04	2,96	0,90	0,6
18c	66,7	5,9	11,55	27,25	10,92	2,62	0,72	0,39	3,61	1,00	0,6
18d	85,8	6,2	8,87	30,48	11,22	3,81	0,96	0,04	3,96	1,00	0,15
18e	105	11,8	9.96	31,80	0,93	4,01	0,08	0	4	0	0,25

Wie schon bemerkt, bietet die beim Isolieren angewendete Methode nicht vollkommene Gewähr, dass die Niederschläge genügend gereinigt werden. Wir haben deshalb in einer zweiten Versuchsreihe die Zusammensetzung der Bodenkörper wie bei früheren ähnlichen Produkten aus der Zusammensetzung der Ausgangs- und Endlösungen und aus dem Mischungsverhältnis ermittelt[1]). Die Resultate sind zwar auch nicht sehr genau, da sie aus der Summation einer Reihe von Bestimmungen ermittelt werden müssen. Durch Abfiltrieren und Wägen des Niederschlags liess sich auch der Prozentgehalt der einzelnen Bestandteile berechnen. In der Tabelle 2 sind die so erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	% NaOH	Zusammensetzung			auf 1 Al kommen		Umrechnung auf Strukturf.			
		% Al	% Mg	% Cl	Mg	Cl	aAl	bMg	cCl	H_2O
19b	63	12,42	27,79	11,28	2,48	0,69	0,45	3,55	0,99	0
19c	83	8,86	28,99	11,30	3,64	0,97	0,08	3,92	1,03	0,85
19d	90	8,35	30,20	10,90	3,98	0,98	0	4	1	0,55
19e	95	8,85	31,81	2,68	3,99	0,23	0	4	0,23	0,50
19f	100	8,92	31,91	0,12	3,89	0,01	0	4	0	0,60

Aus den Zahlen der beiden Tabellen geht hervor, dass der Magnesium- und Chlorgehalt mit zunehmender Laugenmenge zunächst zunimmt. Bei Zusatz von ca. 90 % der äquivalenten Lauge kommen im Niederschlag auf 4 Mg 1 Al, wie in der Lösung, und zudem ein Maximum von 1 Cl. Der Bodenkörper hat also die Zusammensetzung 4 $Mg(OH)_2$, 1 AlOCl, was als Idealformel des Hydroxydoppelchlorids bezeichnet werden kann.

Bei weiterem Laugenzusatz wird das Chlorion kontinuierlich durch Hydroxylion ersetzt, wobei das Gitter unverändert bleibt. Die Änderungen der Gitterdimensionen sind dabei zu klein, um nachgewiesen werden zu können. Hydroxydoppelsalz und Doppelhydroxyd sind demnach miteinander isomorph und kontinuierlich ineinander überführbar.

Zur Deutung des wechselnden Gehaltes an Magnesium und Chlor in den mit kleineren Laugenmengen hergestellten Präparaten

[1]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1911 (1943).

ist wie beim Doppelhydroxyd anzunehmen, dass ein Teil des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt ist. Diese Präparate müssten dann der Formel

$$[x\,AlOOH,\ y\,Mg(OH)_2],\ 1\,AlOCl$$

gehorchen, wobei $x + y = 4$ ist. Aus dem Verhältnis des Magnesiums zum Aluminium im Niederschlag lässt sich a und b in einfacher Weise berechnen, ebenso die Anzahl Formelgewichte Cl, die auf das eine als Oxychlorid in der Zwischenschicht befindliche Al kommen; die Anzahl Formelgewichte Cl müssen nach obiger Formel eins sein.

Aus der zweitletzten Kolonne der Tabellen 1 und 2 folgt, dass dies tatsächlich der Fall ist, einzig der Wert für das aluminiumhydroxydreichste Produkt ist etwas zu klein, was möglicherweise auf eine geringe Beimischung von amorphem Aluminiumhydroxyd zurückzuführen ist. Damit ist mit ziemlicher Sicherheit erwiesen, dass auch beim Hydroxydoppelchlorid in den Hauptschichten ein Teil des Magnesium durch Aluminiumhydroxyd ersetzbar ist. Zugleich wird sehr wahrscheinlich gemacht, dass sämtliche Magnesium- durch Aluminiumionen, und die Hälfte der OH- durch O-Ionen, ersetzt werden und nicht ein Ersatz durch $Al(OH)_3$ unter Bildung von Leerstellen in den Metallionenschichten stattfindet. Berechnet man nämlich unter dieser Annahme die Formel, so erhält man besonders in den aluminiumhydroxydreicheren Präparaten ein merkliches Chlorionendefizit.

Berechnet man den Prozentgehalt der verschiedenen Bestandteile, so ergibt die Summe etwas weniger als 100. Nimmt man an, dass die fehlenden Prozente einem Wassergehalt der Präparate zuzuschreiben sind und berechnet daraus die Anzahl Mole pro Formelgewicht, so erhält man die in der letzten Kolonne angegebenen Zahlen. Wie man sieht, schwankt der Wert zwischen 0 und 0,85, woraus zu schliessen ist, dass das Wasser in den hochdispersen Präparaten nur adsorbiert ist. Auch dies ist ein Beweis, dass das Aluminium als AlOOH und AlOCl und nicht als $Al(OH)_3$ und $Al(OH)_2Cl$ in der Verbindung enthalten ist. Auch die für das Doppelhydroxyd gegebene Formel findet dadurch eine Bestätigung.

4. Herstellung von Hydroxydoppelchlorid aus Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung.

Wie schon in der Arbeit mit *M. Gerber* mitgeteilt wurde, erhält man das Hydroxydoppelchlorid auch durch Umsetzen von Magnesiumoxyd mit Aluminiumchloridlösung.

Es wurde im allgemeinen so vorgegangen, dass eine abgewogene Menge Magnesiumoxyd mit einer abgemessenen Menge Aluminiumchloridlösung bestimmter Konzentration versetzt, gut durchgemischt und verschlossen einige Zeit aufbewahrt wurde. In den verdünnten Aluminiumchloridlösungen entstanden weisse Suspensionen, aus denen sich voluminöse Bodenkörper abschieden. In den konzentrierten Lösungen entstanden breiartige

Massen, Erhärtung trat aber auch mit kleinen Mengen von Aluminiumchlorid nicht ein. Die Bodenkörper zeigten keine mikroskopisch auflösbaren Teilchen, bestanden vielmehr aus Gelflocken ohne bestimmte Form.

Die Bodenkörper aus verdünnter Lösung wurden im *Kapsenberg*-Apparat isoliert und gewaschen, die breiartigen mit einer kleinen Zentrifuge. Zum Auswaschen wurden die gleichen Lösungen gebraucht wie bei den durch Fällung erhaltenen Niederschlägen.

In einer Reihe von qualitativen Versuchen wurde röntgenographisch festgestellt, dass in verdünnter Lösung nur innerhalb enger Grenzen des Mischungsverhältnisses Magnesiumoxyd zu Aluminiumchlorid die reine Doppelverbindung entsteht, nämlich nur bei 3 : 1 und 4 : 1. Bei kleineren Magnesiumoxydmengen enthalten die Bodenkörper nach dem Altern noch Aluminiumhydroxyd mit bayeritähnlichem Gitter, bei mehr Magnesiumoxyd entsteht neben der Doppelverbindung noch Magnesiumhydroxyd.

Die einige Tage alten Präparate der Doppelverbindung geben schwach verbreiterte Reflexe und Reflexe höherer Ordnung fehlen, zeigen also geringe Teilchengrösse und stark fehlgeordneten Bau. Auch durch monatelanges Altern bei Zimmertemperatur oder durch tagelanges Erhitzen auf 80° -100° wird nur eine geringe Vergrösserung der Teilchen und fast keine Verringerung der Fehlordnung erreicht.

Bei der Herstellung der für die quantitative Analyse bestimmten Präparate haben wir die beiden oben angegebenen Mischungsverhältnisse gewählt und die Konzentration der Aluminiumchloridlösung zwischen 0,1-m. bis 2-m. variiert. Die Präparate wurden im allgemeinen 7 Tage unter der Mutterlauge belassen. Die überstehenden Lösungen enthielten Magnesiumchlorid und geringe Mengen Aluminiumchlorid wahrscheinlich als Hydroxysalz; das p_H der überstehenden Lösung betrug rund 6,2.

In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Sie wurden alle röntgenographisch geprüft und gaben alle nur das Diagramm der Doppelverbindung. Sie zeigten auch alle Übereinstimmung in den Gitterdimensionen.

Tabelle 3.

Nr.	Konz. $AlCl_3$	MgO auf 1 $AlCl_3$	Zusammensetzung % Al	% Mg	% Cl	auf 1 Al kommen Mg	Cl	Umrechnung auf Strukturf. aAl	bMg	cCl	H_2O
16a	0,1-m.	3	15,11	23,99	9,34	1,76	0,47	0,82	3,18	0,86	0,65
16c	0,1-m.	4	13,93	25,18	9,74	2,01	0,53	0,67	3,33	0,90	0,52
16d	0,5-m.	4	10,79	25,88	10,50	2,66	0,74	0,38	3,62	1,01	—
16b	2-m.	3	10,38	27,81	11,31	2,98	0,83	0,25	3,75	1,04	0,80
16e	1-m.	4	9,79	28,29	11,00	3,21	0,86	0,19	3,81	1,02	0,85
16f	2-m.	4	8,70	29,28	11,19	3,74	0,98	0,05	3,95	1,03	0,78

Aus der Zusammenstellung folgt, dass bei gleicher Konzentration der Aluminiumchloridlösung durch Erhöhung der Magnesiumoxydmenge der Magnesiumhydroxyd- und zugleich der Chloridgehalt der Doppelverbindung erhöht wird. Bei gleicher Magnesiumoxydmenge hat eine Vergrösserung der Aluminiumchloridkonzentration ebenfalls eine Vermehrung des Magnesiumhydroxyd- und Chloridgehaltes der Doppelverbindung zur Folge.

Berechnet man wie bei den durch Fällung erhaltenen Präparaten die nach der Strukturformel in den Hauptschichten enthaltenen Mengen Aluminium- und Magnesiumhydroxyd ($x + y = 4$) die auf ein Aluminiumoxychlorid der Zwischenschicht kommende Chloridmenge und aus der Differenz den Wassergehalt, so erhält man

die in den vier letzten Kolonnen angegebenen Daten. Man sieht daraus, dass wiederum auf das eine Al der Zwischenschicht rund 1 Cl kommt. Einzig bei den beiden aluminiumhydroxydreichsten Präparaten ist der Chloridgehalt auch hier etwas niedriger. Durch dieses Ergebnis an einem recht umfangreichen Material werden die oben gezogenen Schlüsse gut bestätigt. Der Wassergehalt ist ebenfalls stets kleiner als eins. (Präparat 16d bildet eine Ausnahme; es war offenbar zu wenig getrocknet).

Fasst man das Ergebnis aller analysierter Präparate zusammen, so ergibt sich, dass beim Hydroxysalz maximal rund 1/4 des Magnesiumhydroxyds der Hauptschichten durch Aluminiumhydroxyd ersetzt werden kann, was etwas weniger ist als beim Doppelhydroxyd. Es existiert eine kontinuierliche Mischungsreihe von diesem aluminiumhydroxydreichsten bis zum aluminiumhydroxydfreien Hydroxydoppelchlorid.

Die Tatsache, dass Mischungen von Magnesiumoxyd und Aluminiumchloridlösung nicht erhärten ist darauf zurückzuführen, dass das Hydroxydoppelchlorid wasserfrei krystallisiert.

Lebenslauf.

Am 4. Mai 1916 wurde ich, Fritz Held, von Weiningen (Kt. Thurgau), in Bern geboren. Ich besuchte hier die städtischen Schulen (Primarschule, Progymnasium und Gymnasium) und bestand im Herbst 1935 die Reifeprüfung. Im gleichen Jahr begann ich das Chemiestudium an der philosophischen Fakultät II der Universität Bern. Infolge Aktivdienstes wurde das Studium zu wiederholten Malen unterbrochen. Im Herbst 1942 wurde ich Institutsassistent.